

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Infrared absorption spectroscopy system or White cell for simultaneous analysis of constituents of fluid - provides wall of measurement cell with mirrors and interference filters behind which are located photodiode detectors.**

Patent Number: DE4214840

Publication date: 1993-11-11

Inventor(s): STARK HARTMUT (DE); DREYER PETER (DE)

Applicant(s): DRAEGERWERK AG (DE)

Requested Patent: ☐ DE4214840

Application Number: DE19924214840 19920505

Priority Number(s): DE19924214840 19920505

IPC Classification: G01N21/31; G01J9/02; G01J1/00

EC Classification: G01J3/12, G01N21/03B, G01N21/31

Equivalents:

---

#### Abstract

---

Light is fed into a measurement cell and interference filters, forming parts of a wall, defining the optical path within the cell each couple out a spectral region from the cell.

Detectors measure the intensity of the light coupled out. The part of the light not coupled out propagates further within the cell. Behind each interference filter (15,16,19) is a detector (21-23) sensitive to the corresp. spectral region.

USE/ADVANTAGE - For detecting conc. of substance in gas or liquid phase, e.g. in sensing narcotics, exhaled air or toxicity for medical purposes. Compact, simple and requires minimal fluid transition time.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Off nlegungsschrift  
10 DE 42 14 840 A 1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
G 01 N 21/31  
G 01 J 9/02  
G 01 J 1/00

21 Aktenzeichen: P 42 14 840.5  
22 Anmeldetag: 5. 5. 92  
43 Offenlegungstag: 11. 11. 93

DE 42 14 840 A 1

71 Anmelder:  
Drägerwerk AG, 23558 Lübeck, DE

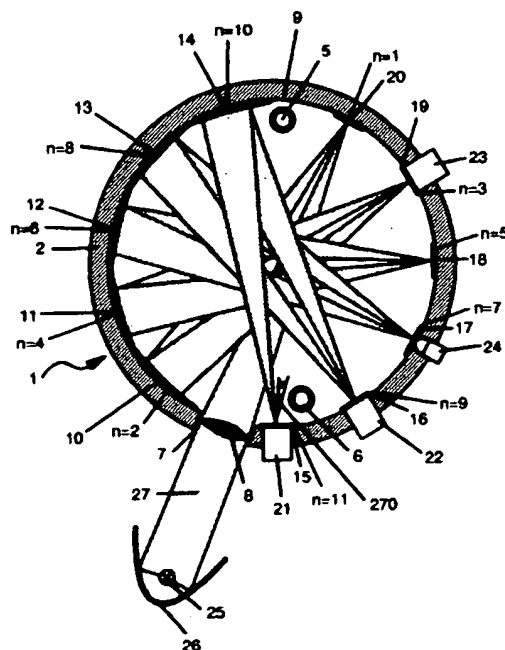
72 Erfinder:  
Stark, Hartmut, 2407 Bad Schwartau, DE; Dreyer,  
Peter, 2409 Pansdorf, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 22 11 835 C3  
DE 29 37 352 B1  
DE 25 04 300 A1  
US 47 49 276  
US 15 00 740  
EP 03 07 625 A2  
JP 62-19736 A. In: Patents Abstracts of Japan, P-588,  
June 23, 1987, Vol.11, No.194;

54 Vorrichtung zur gleichzeitigen Analyse verschiedener Bestandteile eines Fluids

57 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur gleichzeitigen Analyse verschiedener Bestandteile eines Fluids anhand der Absorption von einem in eine Meßzelle eingestrahltm Lichtbündel, von dem durch mehrere, jeweils einen Wandbestandteil bildenden und den optischen Weg innerhalb der Meßzelle bestimmenden Interferenzfilter jeweils ein spektraler Teilbereich aus der Meßzelle ausgekoppelt und einem Detektor zur Intensitätsmessung zugeführt wird, während sich der nicht angekoppelte Strahlungsteil des Lichtbündels weiter durch die Meßzelle fortsetzt.  
Eine derartige Vorrichtung soll dahingehend verbessert werden, daß sie einfach und kompakt im Aufbau ist und eine minimale Durchspülungszeit aufweist.  
Die Verbesserung wird dadurch erzielt, daß hinter jedem Interferenzfilter (15, 16, 17, 19; 33-36) ein auf den angekoppelten spektralen Teilbereich des Lichtbündels empfindlicher Detektor (21, 22, 23; 37-40) angeordnet ist.



DE 42 14 840 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 93 308 045/164

8/50

Für die Erfassung von Substanzkonzentrationen in der Gas- oder Flüssigphase kommen eine Vielzahl von chemischen oder physikalischen Sensorprinzipien in Frage.

Die Erfindung beschäftigt sich mit dem Prinzip der Lichtabsorption, speziell der Absorption von Infrarotlicht. Das als Infrarotabsorptionsspektroskopie bezeichnete Verfahren weist eine hohe Selektivität und damit verbundene sehr geringe Querempfindlichkeit auf. Setzt man bei der Messung von Einzelschadstoffen (z. B. Gase und Dämpfe in Luft) in hohen Konzentrationen zumeist Küvetten mit kurzer optischer Weglänge (das ist der längste innerhalb der Küvette realisierbare Lichtweg bei einmaligem Durchlaufen ein und desselben Volumenelementes der Küvette) ein, so ist man beim Nachweis von Stoffen mit geringer Konzentration und den dabei nötigen größeren Absorptionslängen oft gezwungen, Multireflexionszellen zu verwenden, die es gestatten, große Absorptionslängen mit dennoch geringen Probenahmevolumina und damit verbundenen kleinen optischen Weglängen zu kombinieren. Hinzu kommt, daß Einfachküvetten mit nicht gefaltetem Strahlengang wegen ihrer Abmessungen unhandlich sind und sich für den Einsatz außerhalb des Labors oder gar für die mobile Verwendung kaum eignen.

Die für das Meßproblem notwendige Absorptionslänge wird wesentlich durch den interessierenden Konzentrationsbereich und den Wirkungsquerschnitt bestimmt, der bei der jeweiligen Meßwellenlänge für den Stoff charakteristisch ist und ein Maß für den Absorptionsgrad bei einer bestimmten Konzentration darstellt. Beim Nachweis von Einzelsubstanzen kann die Sensoroptik durch Variation der Absorptionslänge und der Meßwellenlänge in gewissen Grenzen an diese Stoffparameter angepaßt werden. Probleme treten dann auf, wenn mehrere ein Gemisch bildende Substanzen gleichzeitig auftreten und in ihren jeweiligen Konzentrationen erfaßt werden sollen.

Als Beispiel ist hier die medizinische Narkosemittelsensorik zu nennen, bei der die beteiligten Komponenten sich sowohl in der Konzentration, in der sie auftreten, als auch in ihren Wirkungsquerschnitten stark voneinander unterscheiden. Während die Inhalationsanästhetika und das vom Patienten ausgeatmete CO<sub>2</sub> im unteren Volumenprozentbereich in Erscheinung treten, kann Lachgas mit Konzentrationen von bis zu 80% eingesetzt werden. Die Wirkungsquerschnitte von CO<sub>2</sub> sind so hoch, daß hierfür Absorptionslängen von unter 1 cm wünschenswert wären, während sich für die Anästhetikamessung Absorptionslängen von ca. 50 cm als vorteilhaft erwiesen haben. Die für die Erfassung von Lachgas benötigte Absorptionslänge kann durch Wahl der Meßwellenlänge an die Erfordernisse eines der beiden anderen Stoffe angepaßt werden.

Ein weiteres Beispiel ist die Multikomponentenanalytik, insbesondere im Bereich Arbeitsplatzüberwachung, wo die summarische Toxizität von Schadstoffgemischen durch Erfassung der Einzelkonzentrationen ermittelt werden soll. Sowohl die MAK-Werte der zu überwachenden Substanzen als auch deren Wirkungsquerschnitte unterscheiden sich teilweise um mehrere Größenordnungen, so daß durch Wahl der Meßwellenlänge bei Einsatz einer Küvette mit fester Absorptionslänge zumeist nicht für alle Stoffe eine befriedigende Grenzempfindlichkeit erreicht werden kann.

Es ist zu verstehen, daß in beiden Fällen Kompromisse

in bezug auf die erreichbare Grenzempfindlichkeit eingegangen werden müssen, will man nicht für jeden der zu erfassenden Stoffe eine optimal angepaßte Meßzelle bereitstellen.

Besser wäre es, wenn man für jeden Stoff bei der für ihn günstigsten Weglänge in einer einzigen Meßzelle die richtig angepaßte Absorptionslänge realisieren könnte.

Bei der in der DE-AS 22 11 835 beschriebenen Vorrichtung wird dies dadurch erreicht, daß die Meßzelle mehrfach abgeknickt ist. Dabei wird die an den Knickstellen erforderliche Strahlumlenkung durch Interferenzfilter vorgenommen. Somit wird aus jedem Teilbereich der Meßzelle ein Wellenlängenbereich ausgekoppelt und außerhalb der Meßzelle über eine Spiegelanordnung einem einzigen Detektor zugeleitet.

Nachteilig an dieser Vorrichtung ist, daß die optische Weglänge und damit die Länge der Meßzelle mindestens gleich der größten Absorptionslänge sein muß. Dadurch wird der Aufbau unhandlich, instabil und teuer. Die Durchspülungszeit mit dem zu untersuchenden Fluid ist lang, was zu einer langen Ansprechzeit führt, und es wird eine große Menge des Fluids benötigt. Die Spiegelanordnung außerhalb der Meßzelle ist optisch und mechanisch aufwendig und störungsanfällig.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Vorrichtung zur gleichzeitigen Analyse verschiedener Bestandteile eines Fluids anhand der Absorption von einem in eine Meßzelle eingestrahlt Lichtbündel, von dem durch mehrere, jeweils einen Wandbestandteil bildenden und den optischen Weg innerhalb der Meßzelle bestimmenden Interferenzfilter jeweils ein spektraler Teilbereich aus der Meßzelle ausgekoppelt und einem Detektor zur Intensitätsmessung zugeführt wird, während sich der nicht angekoppelte Strahlungsteil des Lichtbündels weiter durch die Meßzelle fortsetzt, anzugeben, die einfach und kompakt im Aufbau ist und eine minimale Durchspülungszeit aufweist.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß hinter jedem Interferenzfilter ein auf den angekoppelten spektralen Teilbereich des Lichtbündels empfindlicher Detektor angeordnet ist.

Vorteil der Erfindung ist, daß durch die Anordnung je eines Detektors hinter den Interferenzfiltern die aufwendige Spiegelanordnung zum Leiten des Lichtes außerhalb der Meßzelle zu einem einzigen Detektor entfällt. Weiterhin ist von Vorteil, daß durch das mehrfache Durchstrahlen der optischen Weglänge der Meßzelle eine sehr große Absorptionslänge bei gleichzeitig kleinem Volumen der Meßzelle erreicht wird. Darüber hinaus kann jeder interessierende Stoff entsprechend seinem Wirkungsquerschnitt bei der für ihn optimalen Absorptionslänge erfaßt werden.

Ein sehr kompakter und stabiler Aufbau bei gleichzeitig sehr guter Durchspülbarkeit wird durch eine ringförmige Meßzelle mit einer Kombination von gewölbten und planen Spiegeln bzw. Interferenzfiltern an der Innenfläche gemäß Anspruch 4 erreicht. Die gewölbten Spiegel können sphärisch oder zur Vermeidung von Abbildungsfehlern asphärisch ausgeführt sein.

Vorteilhaft läßt sich die Erfindung auch in Form einer White-Zelle ausführen, wobei dann Teilbereiche des Feldspiegels als Interferenzfilter ausgebildet sind.

Hinter einem Interferenzfilter kann auch statt eines Detektors eine zusätzliche Lichtquelle, wie z. B. eine LED oder eine Laserdiode, angeordnet werden. Dies bietet die Möglichkeit eines zweiten Strahlenganges mit speziell angepaßter Wellenlänge.

Die Erfindung wird anhand von zwei Ausführungsbei-

spielen und der Zeichnung erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 eine ringförmige Meßzelle in Draufsicht (a) und Seitenansicht (b) und

Fig. 2 eine Ausführung als White-Zelle in schematischer Darstellung.

Die in Fig. 1 dargestellte Meßzelle (1) besteht aus einem Kreisring (2) sowie einem Boden (3) und einem Deckel (4). Boden (3) und Deckel (4) sind mit Anschlußleitungen (5, 6) zur Durchspülung der Meßzelle (1) mit dem zu untersuchenden Gas bzw. Flüssigkeit versehen.

An einer Stelle ist der Kreisring (2) mit einer Einkoppelöffnung (7), in der eine Linse (8) angeordnet ist, versehen. Links von der Einkoppelöffnung (7) sind an der Innenfläche (9) des Kreisringes (2) auf ca. dem halben Umfang fünf gewölbte Spiegel (10–14) befestigt. Rechts von der Einkoppelöffnung (7) sind auf der anderen Hälfte des Umfanges sechs ebene spiegelnde Flächen angeordnet. In diesem Beispiel sind es vier Interferenzfilter (15, 16, 17, 19) und zwei Planspiegel (18, 20). Hinter drei Interferenzfiltern (15, 16, 19) sind Photodioden (21, 22, 23) als Detektoren angeordnet, hinter einem Interferenzfilter (17) ist eine LED (24) befestigt. Vor der Linse (8) außerhalb des Kreisringes (2) ist eine modulierte Infrarotlichtquelle (25) mit einem Hohlspiegel (26) angeordnet. Alternativ hierzu kann Licht auch mittels einer Lichtleitfaser, eventuell sogar ohne Linse, in die Einkoppelöffnung (7) eingekoppelt werden.

Die Infrarotlichtquelle (25) sendet mittels des Hohlspiegels (26) paralleles Licht (27) auf die Linse (8), die es auf den ersten Planspiegel (20) fokussiert. Von hier wird das Licht auf den ersten gewölbten Spiegel (10) reflektiert. Dieser fokussiert es auf das Interferenzfilter (19), welches einen bestimmten spektralen Anteil des Lichtes auf den Detektor (23) durch läßt und den Rest auf den nächsten, gewölbten Spiegel (11) reflektiert. Das Licht wird insgesamt 11mal diametral durch die Meßzelle (1) geleitet, wobei jeweils bei den Interferenzfiltern (15, 16, 17, 19) ein spektraler Anteil ausgekoppelt und auf Detektoren (21, 22, 23) geleitet wird. Die optische Weglänge der Meßzelle (1) entspricht ihrem inneren Durchmesser, die maximale Absorptionslänge dem 11fachen Durchmesser. Das restliche Licht (270), das keines der Interferenzfilter passiert hat, wird vom letzten Interferenzfilter (15) reflektiert und läuft sich dann innerhalb der Meßzelle (1) tot. Alternativ kann die verbleibende Restintensität zur Referenzmessung herangezogen werden, oder es kann aus ihr eine Größe abgeleitet werden, die sich zur Regelung der Strahlungsquelle/n eignet. Durch geeignete Korrelationsverfahren kann eine Restintensitätsmessung zur Bildung von Referenzwerten für die einzelnen Meßstrecken verwendet werden für die Bildung von Referenzwerten kann auch die Verwendung von Doppeldetektoren hilfreich sein, die bei zwei benachbarten Wellenlängen empfindlich sind. Die gewölbten Spiegel (10–14) sind im einfachsten Fall sphärische Spiegel mit einem Krümmungsradius, der gleich dem inneren Durchmesser der Meßzelle (1), gemessen über die Spiegeloberflächen, ist. Um Abbildungsfehler zu vermeiden, können aber auch asphärische Spiegel (10–14) eingesetzt werden. Diese können torisch, mit unterschiedlichen Krümmungsradien in Richtung des Umfangs des Kreisringes (2) und senkrecht dazu, ausgeführt sein. Sie können auch elliptisch ausgebildet sein, wobei dann die beiden Brennpunkte eines solchen Spiegels auf den beiden gegenüberliegenden Planspiegeln bzw. Interferenzfiltern positioniert werden (z. B. für den Spiegel (11) liegen die Brennpunkte

auf Planspiegel (18) und Interferenzfilter (19)).

Hinter dem Interferenzfilter (17) ist zusätzlich zu der Infrarotlichtquelle (25) eine weitere modulierte Strahlungsquelle (24) angeordnet. Dies kann z. B. eine LED oder eine Laserdiode sein. Deren Licht wird durch das Interferenzfilter (17) in den Strahlengang eingekoppelt. Damit besteht die Möglichkeit, einen zweiten unabhängigen Strahlengang mit eigener Lichtwellenlänge zu realisieren. Dies kann für spezielle Meßprobleme (z. B. Gasgemische, deren einzelnen Komponenten jeweils unterschiedliche Meßverfahren bedingen) vorteilhaft sein.

Aus den Signalen der Detektoren (21–23) wird in bekannter Weise aus der gasartspezifischen Absorption einzelner Wellenlängenbereiche die Konzentration der verschiedenen Gase in der Meßzelle (1) bestimmt.

Die Meßzelle (1) kann auch ohne Deckel (3) und Boden (4) verwandt werden. Der Kreisring (2) kann dann über eine durchsichtige Rohrleitung, in der das zu untersuchende Fluid fließt, geschoben werden oder selbst Bestandteil einer solchen Rohrleitung sein.

In Fig. 2 ist eine Meßzelle (28) in Form einer White-Zelle dargestellt. Bei dieser Anordnung wird das Licht einer Lichtquelle (29) mehrfach zwischen zwei Aperturspiegeln (30, 31) und einem Feldspiegel (32), zwischen denen sich das zu untersuchende Fluid befindet, hin und her reflektiert. In bestimmten Bereichen des Feldspiegels (32) trifft das Licht nach 2, 4, 6, 8 Durchläufen durch die Meßzelle (28) auf. Diese Bereiche können als Interferenzfilter (33–36) mit dahinter angeordneten Detektoren (37–40) ausgebildet werden. Dazu kann der Feldspiegel (32) an den betreffenden Stellen mit Bohrungen versehen sein, in die die Interferenzfilter (33–36) eingesetzt werden. Die Interferenzfilter (33–36) müssen die gleiche Oberflächenkrümmung wie der Feldspiegel (32) aufweisen. Der Feldspiegel (32) kann auch aus einem für die Wellenlänge des verwendeten Lichts transparenten Material gefertigt sein und an der Oberfläche an den betreffenden Stellen mit einer als Interferenzfilter (33–36) wirkenden Schicht belegt werden.

#### Patentansprüche

1. Vorrichtung zur gleichzeitigen Analyse verschiedener Bestandteile eines Fluids anhand der Absorption von einem in eine Meßzelle eingestrahlt Lichtbündel, von dem durch mehrere, jeweils einen Wandbestandteil bildenden und den optischen Weg innerhalb der Meßzelle bestimmenden Interferenzfilter jeweils ein spektraler Teilbereich aus der Meßzelle ausgekoppelt und einem Detektor zur Intensitätsmessung zugeführt wird, während sich der nicht ausgekoppelte Strahlungsteil des Lichtbündels weiter durch die Meßzelle fortsetzt, **dadurch gekennzeichnet**, daß hinter jedem Interferenzfilter (15, 16, 17, 19; 33–36) ein auf den ausgekoppelten spektralen Teilbereich des Lichtbündels empfindlicher Detektor (21, 22, 23; 37–40) angeordnet ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch eine Anordnung von Spiegeln (10–14, 18, 20; 30, 31, 32) einerseits die ebenfalls jeweils einen Wandbestandteil der Meßzelle (1, 28) bilden und den optischen Weg innerhalb der Meßzelle (1, 28) bestimmen, und durch die Interferenzfilter (15, 16, 17, 19; 33–36) andererseits der Strahlungsverlauf des durch das jeweilige Interferenzfilter nicht ausgekoppelten Lichtbündels derart fest-

gelegt ist, daß jedes der Interferenzfilter (15, 16, 17, 19; 33—36) nacheinander von dem Lichtbündel getroffen wird.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Spiegel (10—14, 18, 20; 30, 31, 32) und die Interferenzfilter (15, 16, 17, 19; 33—36) derart zueinander ausgerichtet sind, daß das von dem jeweiligen Interferenzfilter (15, 16, 17, 19; 33—36) nicht ausgekoppelte Lichtbündel vor seinem Auftreffen auf sein nächstfolgendes Interferenzfilter (15, 16, 17, 19; 33—36) die optische Weglänge der Meßzelle (1, 28) zumindest einmal durchläuft.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßzelle in Form eines Kreisringes (2) ausgeführt ist, an dessen Innenfläche (9) auf etwa der einen Hälfte gewölbte Spiegel (10—14) und auf der anderen Hälfte Planspiegel (18, 20) bzw. Interferenzfilter (15, 16, 17, 19) mit dahinter liegenden Detektoren (21, 22, 23) derart angeordnet sind, daß das durch eine Öffnung (7) des Kreisringes (2) eingekoppelte Lichtbündel von einem ersten Planspiegel (20) bzw. Interferenzfilter über den gegenüberliegenden gewölbten Spiegel (10) auf den dem ersten Planspiegel (20) bzw. Interferenzfilter benachbarten Planspiegel bzw. Interferenzfilter (19) von dort auf den nächsten gewölbten Spiegel (11) usw. geleitet wird.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die gewölbten Spiegel (10—14) sphärisch sind und ihr Krümmungsradius gleich dem Innendurchmesser des Kreisringes (2) ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die gewölbten Spiegel (10—14) asphärisch ausgeführt sind.

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form einer White-Zelle (28) mit zwei Apertur-Spiegeln (30, 31) und einem diesen gegenüber stehenden Feldspiegel (32) aufgebaut ist, wobei Teilbereiche des Feldspiegels (32) als Interferenzfilter (33—36) ausgebildet sind, hinter denen je ein Detektor (37—40) angeordnet ist.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Detektoren (21, 22, 23; 37—40) durch eine zusätzliche Lichtquelle (24) ersetzt ist.

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

50

55

60

65

- Leerseite -

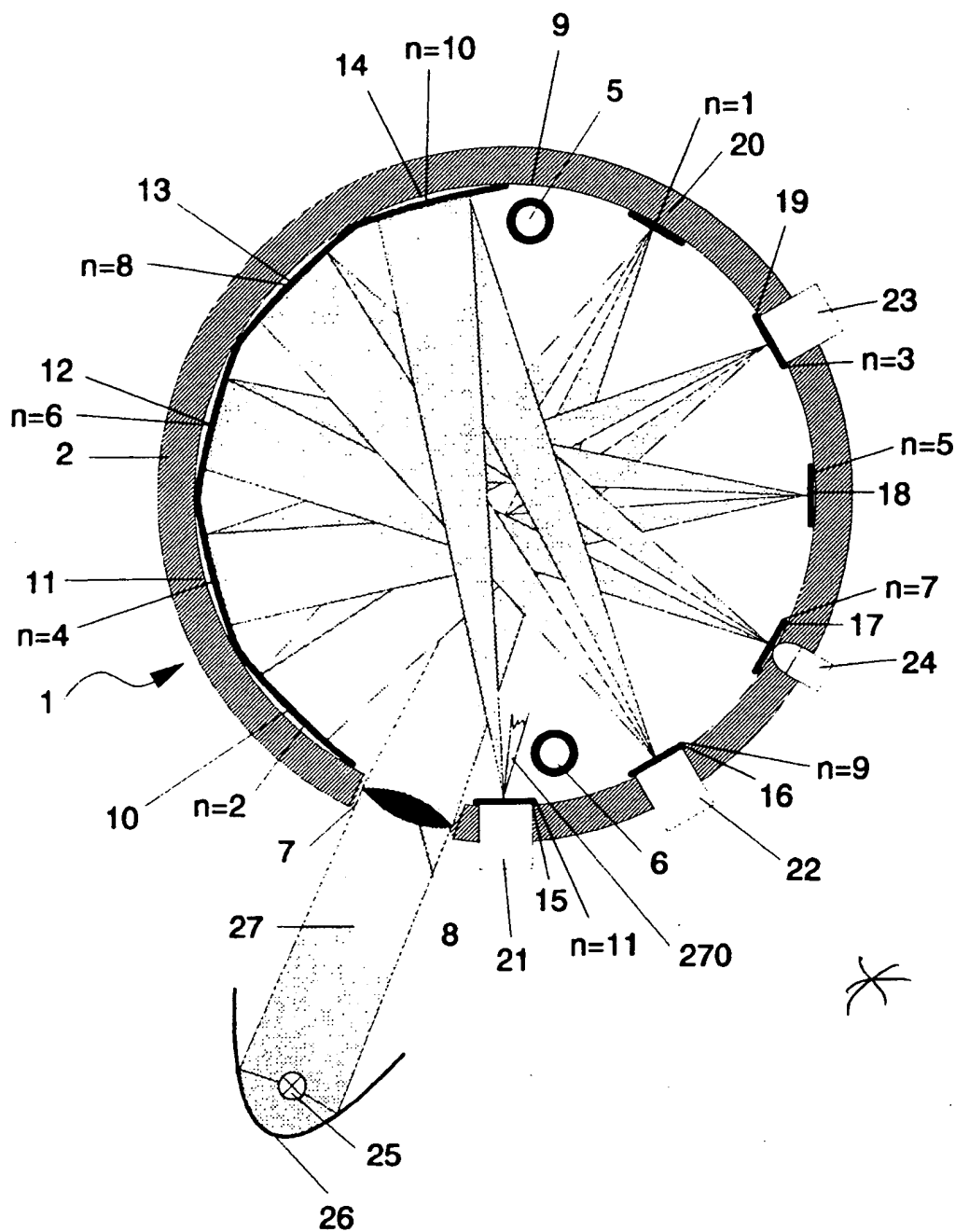
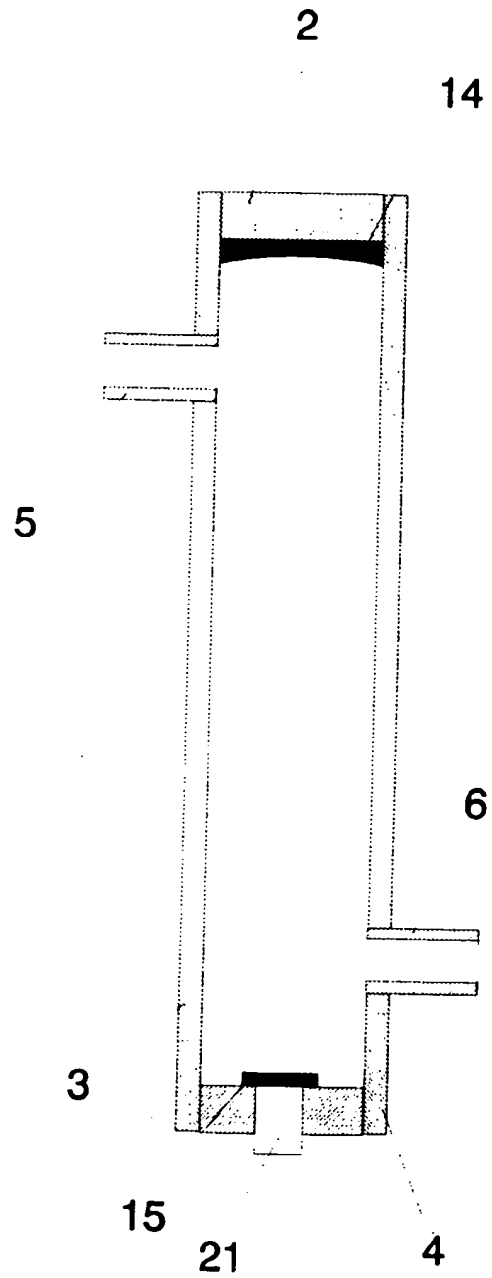


Fig. 1a





**Fig. 1b**

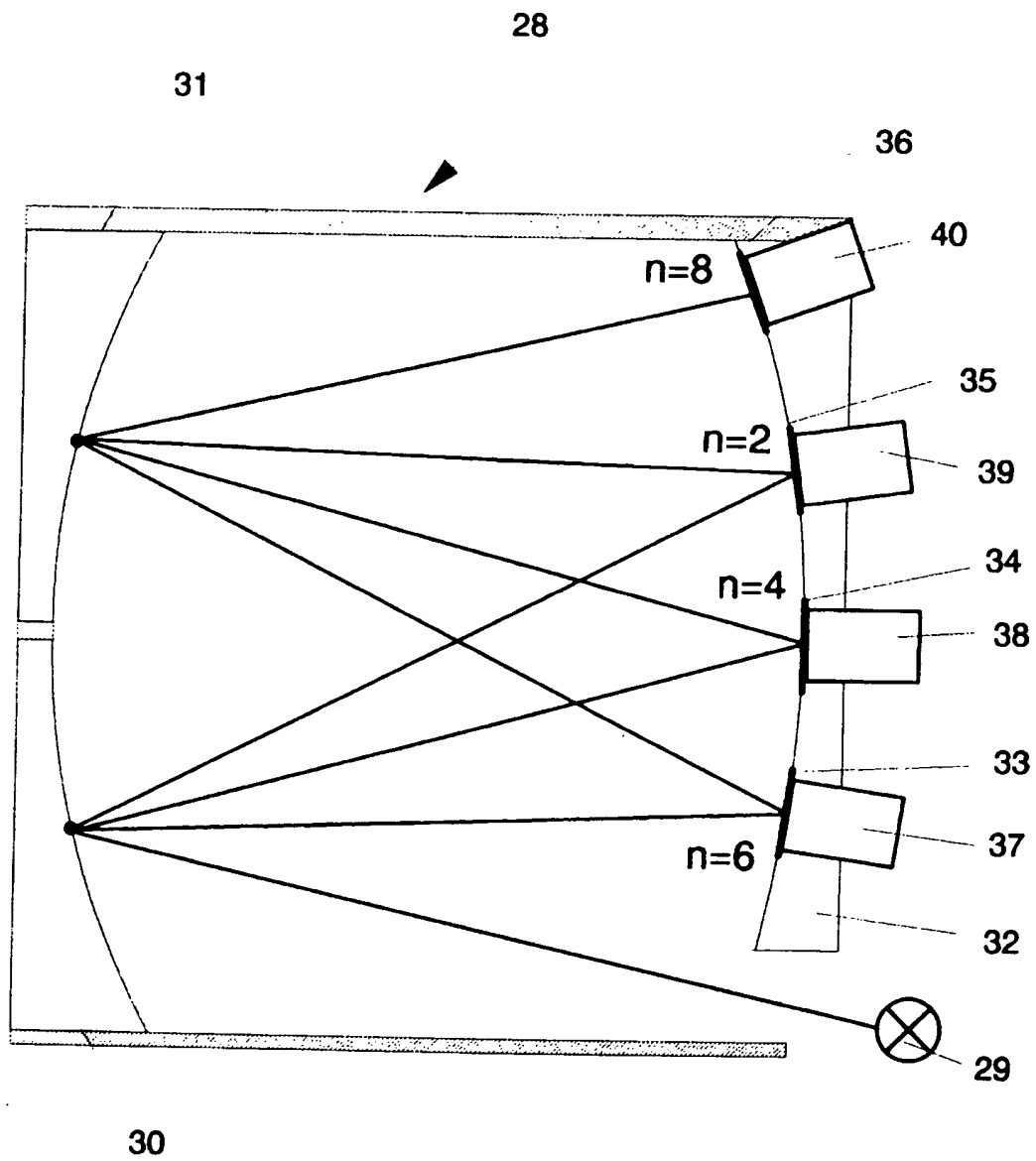


Fig. 2